

**AUSTENITE TYPE HEAT RESISTANT AND OXIDATION
RESISTANTCAST ALLOY FORMING A Al_2O_3 FILM ON SURFACE
THEREOF***A 1-11*

Patent Number: JP57039159
Publication date: 1982-03-04
Inventor(s): ZAIZEN TAKASHI; others: 03
Applicant(s): NIPPON STEEL CORP; others:
Requested Patent: JP57039159
Application: JP19800113730 19800819
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C38/40
EC Classification:
EC Classification:
Equivalents: JP1269802C, JP59040219B

Abstract

PURPOSE: To enhance oxidation resistance and alkali molten salt corrosion resistance of the titled alloy at a high temp. obtained from a specific composition containing C, Si, Mn, Ni, Cr, A and one or more of rare earth elements and comprising the remainder of Fe.

CONSTITUTION: This austenite type acid heat resistant cast alloy forming a stable Al_2O_3 film on a surface thereof has a following composition in the wt%. That is, it has a composition containing 0.2-0.7% C, 3.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 10.0-40.0% Ni Cr, 4.5-9.0% A, 0.02-2.0% one or more of rare earth elements and, according to necessity, one or more of an element selected from a group comprising (a) Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, (b) Mo, W, (c) Co in a total amount respectively, [0.02-3.0% (a), 0.2-5.0% (b), 0.2-10.0% (c)] and mainly comprising the remainder Fe.

29632

29632 E/15

M27

SHIN- 19.08.80
*J5 7039-159

SHIN- 19.08.80

M(27-A4, 27-A4A, 27-A4C, 27-A4N)

198

SHIN-HOKOKU SEITETSU KK (YAWA)
19.08.80-JP-113730 (04.03.82) C22c-38/40

Oxidn. and heat resistant austenitic alloy - having aluminium oxide
surfac , is of carbon, silicon, manganese, nickel, chromium,
aluminium, iron, rare earth metal etc.

19.08.80 as 113730 (32BZ)
An austenitic alloy having an Al oxide film on its surface
comprises C 0.2-0.7%, Si up to 3.0%, Mn up to 2.0%, Ni 10.0-40.0%
Cr 11.0-32.0%, Al 4.5-9.0%, one or more rare earth elements 0.02-
2.0% and the balance being mainly Fe. The alloy may contain one
or more metals 0.02-3.0% in total of Ti, Zr, Hf, V, Nb, and Ta, one
or more metals 0.2-5.0% in total of Mo, and W, and/or Co 0.2-
10.0%.

The alloy is useful as a cast article to be used at a high temp.
e.g. for a high temp. furnace, heat exchanger, turbine etc. Owing
to the addn. of 4.5% or more Al, a stable uniform Al₂O₃ film is
formed on the surface of the cast article, instead of a Cr₂O₃ film.
The Al oxide film is further stabilised by the addn. of Y, Ce, La
etc. The Al oxide is effective in resistance to oxidn. corrosion and
heat. (6DP)

Full Patentees: Nippon Steel Corp.; Shin Hokoku Seiatsu KK.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-39159

⑩ Int. Cl.³
C 22 C 38/40

識別記号

府内整理番号
7325-4K

C B A

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月4日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱铸造合金

⑮ 特 許 願 昭55-113730

⑯ 出 願 昭55(1980)8月19日

⑰ 発明者 財前孝

東京都杉並区西荻北4-37-12
-501

⑰ 発明者 山根昭三

小平市美園町342-20

⑰ 発明者 乙黒靖男

町田市玉川学園3-12-25

⑰ 発明者 山中幹雄

大和市中央林間3-26-11

⑰ 出願人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番3号

⑰ 出願人 新報国製鐵株式会社

川越市新宿町五丁目13番地1

⑰ 代理人 弁理士 井上雅生

明 細 告

1. 発明の名称

表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱铸造合金

2. 特許請求の範囲

(1) C 0.2 ~ 0.7 %、Si 3.0 %以下、Mn 2.0 %以下、Ni 10.0 ~ 40.0 %、Cr 11.0 ~ 32.0 %、 Al 4.5 ~ 9.0 %、および希土類元素の1種又は2種以上 0.02 ~ 2.0 %を含み、残部が主として Fe よりなることを特徴とする表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱铸造合金。

(2) C 0.2 ~ 0.7 %、Si 3.0 %以下、Mn 2.0 %以下、Ni 10.0 ~ 40.0 %、Cr 11.0 ~ 32.0 %、 Al 4.5 ~ 9.0 %、希土類元素の1種又は2種以上 0.02 ~ 2.0 %、および(a) Ti、Zr、Hf、V、Nb および Ta、(b) Mo および W、ならびに(c) 0.0 からなる群から選ばれた元素の1種又は2種以上を含み、(ただし、それぞれ合計で(a)は 0.02 ~ 3.0 %、(b)は 0.2 ~ 5.0 %、(c)は 0.2 ~ 10.0

% の各範囲内の量とする。)、残部が主として Fe よりなることを特徴とする表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱铸造合金。

2. 発明の詳細な説明

本発明は、铸造合金にかかる発明であり、さらに詳しくは、強固で薄い Al_2O_3 を主体とする表面皮膜を形成させることにより、特に高温において、耐酸化性および耐腐食性にすぐれた耐熱铸造合金に関するものである。

従来、耐熱性を有する耐熱铸造合金やステンレス鋼は、Cr を多量に含有し、高温酸化性雰囲気中で、Cr の選択酸化により、 Cr_2O_3 の皮膜を表面に形成させることによって内部を保護していた。

しかしながら高温での Cr_2O_3 の保護性は充分でなく、特に 1150°C 以上の高温では、 Cr_2O_3 が CrO_3 になつて蒸発し皮膜の保護性が損われるため、使用中に内部酸化や空化が起るほか、断続加熱で酸化皮膜がスボーリングを生じて、金属表面が新たに露出して再度酸化されるため重量減少を示して、やせ細ってゆく。さらに、最近エネルギー・ステ

ムに用いられるようになったアルカリ溶融塩による高温腐食に対しても Cr_2O_3 皮膜は弱いという諸欠点があった。

そこで、本発明者は、鋳造性のすぐれた新しい耐酸化性、耐腐食性にすぐれた耐熱鋳造合金を得るため、このような Cr の酸化皮膜の保護性の不充分さに着目して種々研究を行った結果、本発明者等が先に圧延材について、開示した（特願昭50-129312号）発明と同様に、オーステナイト系鋳造合金においても、Al を 4.5 % 以上添加した場合に、はじめて高温酸化性雰囲気中で、 Cr_2O_3 の代わりに均一な Al_2O_3 表面皮膜を生じること、および単に Fe - Ni - Cr 系鋳造合金に対して 4.5 % 以上の Al を添加しただけでは生成した Al_2O_3 皮膜は不安定で高温使用中に容易に破壊され、長期使用に耐えられないことを知見した。ここにおいてさらに研究の結果、Al を 4.5 % 以上、Cr を 11.0 % 以上含有させたうえ、Y、Ce、Laなどの希土類元素を含有させることにより、 Al_2O_3 皮膜が安定化し、長期の使用に対しても Al_2O_3 皮膜が破壊さ

れが 0.2 ~ 5.0 % の Mo、W、(c) 0.2 ~ 10.0 % の Mn の、(a)、(b)、(c) のうち、いずれか 1 種又は 2 種以上を添加したものである。

なお、本明細書における合金組成の % はいずれも重量 % をさすものである。また、本発明合金はオーステナイト相を主組織とするが、若干のデルタフェライト相や炭化クロム相が析出することがある。

以下、上記合金の各元素の添加理由と組成範囲の限定理由を述べ、本発明の内容について説明する。

Cr はオーステナイト生成元素であり、高温強度を高めるが、0.7 % を超えると韌性、延性が低くなり、熱応力などに対する耐割れ性が低下するので好ましくない。一方、鋳造合金として、高温強度の確保と良好な湯流れ性を確保するために、0.2 % 以上必要である。

Si は耐浸炭性、耐酸化性を向上させるが、本発明の場合は、 Al_2O_3 皮膜によってこれらが向上するので、3.0 % 以下で充分である。また、3.0 %

れることなく、そのすぐれた高温における耐酸化性、耐腐食性および耐熱性等を長期にわたって発揮できること、および Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W ならびに Mo とからなる群より選ばれた元素を含有させることにより、さらに高温強度を高めることのできることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明合金の第 1 のものは、

O	0.2 ~ 0.7 %
Si	3.0 % 以下
Mn	2.0 % 以下
Ni	10.0 ~ 40.0 %
Cr	11.0 ~ 32.0 %
Al	4.5 ~ 7.0 %

を含み、かつ Y、Ce、Laなどの希土類元素のいずれか 1 種又は 2 種以上 0.02 ~ 2.0 % を含むもので、残部は主として Fe からなり、さらに本発明合金の第 2 のものは、上記第 1 のものに、(a) 1 種又は 2 種以上の合計が 0.02 ~ 3.0 % の Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、(b) 1 種又は 2 種以上の合計

を超えると、 Al_2O_3 皮膜の形成がかえって不安定となり好ましくない。

Mn は、オーステナイト生成元素であるが、これの含有量が多量に過ぎると、材料の耐酸化性を劣化させてるので、その上限を 2.0 % とした。

Ni は本発明合金の主組織をオーステナイト相にするための基本的な元素であり、また高温強度を維持するためにも必要である。そしてフェライト生成元素の Cr と Al とが、本発明合金の下限値である場合にも 10.0 % 以上の Ni の添加を必要とするので、10.0 % を下限とした。また、Cr と Al が多い場合にも 40.0 % で充分で、しかもあまり多量の Ni を添加すると高価になるため、40.0 % を上限とした。

Cr は Al_2O_3 皮膜の形成と安定化に不可欠であり、 Al_2O_3 皮膜にクラックが生じた場合には、その間生成した Cr_2O_3 によって一時的に耐酸化性を維持することができる。このため少なくとも 11.0 % 以上必要であるが、32.0 % を超えると α 相を形成しやすくなる等の弊害があり好ましくない。

Alは本発明合金の最大の特徴である均一な Al_2O_3 皮膜を生じさせるために 4.5 %以上添加する必要がある。しかしながら、9.0 %を超えると材料の韌性、湯流れおよび表面肌が劣化するので好ましくない。

Y、Ce、Laなどの希土類元素は、 Al_2O_3 皮膜の形成と安定化をはかり、耐酸化性を強化するため 0.02 %以上必要である。しかし 2.0 %を超えると、高温での韌性ならびに耐熱疲労性がかえって悪化するので好ましくない。

Ti、Zr、Hf、V、Nb、およびTaは Al_2O_3 の形成と安定化をはかり、耐酸化性を強化するほか、微細な炭化物を析出して高温強度を高めるためには、1種又は2種以上の合計で、0.02 %以上を添加することが有効である。しかし 3.0 %を超えると、材料を脆化させて好ましくない。

Mo、WおよびCoも、それぞれ材料の高温強度を高めるため、MoとWのいずれか1種もしくは2種の合計で 0.2 %以上、又はCoでは 0.2 %の添加が有効であるが、いずれも高価な金属であるう

て、大気中、又は、空気中の酸素含有量以上の酸素を含む雰囲気中で、1000°C以上で、1時間以上熱処理をして、あらかじめ Al_2O_3 を主体とする強固な酸化皮膜を形成させておくことが望ましい。さらに、この際に、 Al_2O_3 皮膜の形成をより安定かつ均一にするための補助手段として、Cr、Feの初期酸化を抑止し、マトリックス中の Alが表面層へ拡散する時間的余裕を与える酸化抑制剤、たとえば Al粉を主成分とするアルミペイントを本発明合金に塗布してから熱処理することも有効である。

以上詳述したことく、本発明合金は、表面に Al_2O_3 を生成し、この Al_2O_3 皮膜は Cr_2O_3 皮膜のように高温で変化して蒸発することもなく、窒素や酸素の侵入に対してきわめてすぐれた保護性を有するため、内部腐化や酸化を生じ難い。また断続加熱に対しても、 Al_2O_3 皮膜はオーステナイト系耐熱合金に不可避であったスポーリングを生じ難く、マトリックスの酸化損耗を防止する。そして、複雑形状の加工品、高温強度を要する铸造品に用いてすぐれた効果を発揮する。

え、MoとWの場合は、あまり多量の添加は材料の韌性と延性をそこなうので、それぞれの上限を MoとWでは、1種又は2種の合計で 5.0 %およびCoでは 10.0 %とした。

なお、残部は Fe および不可避不純物であるが、その他、Al 4.5 %以上で、有効な Al_2O_3 皮膜を形成する範囲で一般にオーステナイト系耐熱鋼に添加される Cu、Ba、Ca 等の諸元素を添加することもできる。

以上に各元素の添加理由と組成範囲の限定理由を述べたが、本発明合金は、大気又は真空での溶解により、所定の成分調整を終えた後、通常の铸造法や遠心铸造法などにより、ブロック、板、棒、管その他各種の形状のものを作り得る。

また、本発明合金は、高温酸化性雰囲気中で Al_2O_3 を主体とする強固な皮膜を形成させることによってすぐれた耐高温酸化性と耐高温腐食性を発揮するものであるが、一般的の使用条件は必ずしも Al_2O_3 皮膜の形成に好適なものばかりとは限らない。したがって、本発明合金は、使用に先立つ

さらに、 Al_2O_3 皮膜はアルカリ、特に Na_2CO_3 に對してすぐれた耐腐食性を示す。 Na_2CO_3 溶融塩は、近年原子力、石炭転換、MHD発電、燃料電池、蓄熱システム、太陽熱、化学工業などに広く利用されるようになってきたが、従来の Cr_2O_3 皮膜を形成する耐熱合金はいずれも Na_2CO_3 によって激しい高温腐食を生じてこれらの装置設計のネックになっている。しかるに本発明合金は、下記の実施例で述べるように Na_2CO_3 環境に對してもすぐれた耐高温腐食性を示すので、原子力関係部品、石炭転換装置部品、MHD発電、燃料電池、蓄熱装置容器などに用いてすぐれた効果を発揮する。

本発明合金はその他、熱処理炉、加熱炉、焼成炉のレンガ受金物など高温反応装置、熱交換器、炉内運搬具、ターピンあるいはこれらの部品など多種の用途がある。

以下、実施例により、本発明の内容を説明する。
実施例 1

第1表の A～H に示す各組成（残部は Fe）の本発明合金を用いて 100kg の大気溶解を行い、丸棒

(直径 25mm)、角棒(断面が一边 50mm の四角形)、

平板(厚さ 7mm)にそれぞれ鍛込んだ。各合金は
いずれも多量の Al を含むにも拘らず、湯流れお
よび鍛肌はいずれも良好であった。

このうち各合金の丸棒を直径 22mm、長さ 200mm
に旋削し、日本瓦焼成時の瓦のおれを防止する
ためのピンに使用した。

比較材として、第 1 表に示す組成の SUH310、
インコロイ 800、SCH13、SCH22 を材料として
同一形状のピンをつくり、同時に使用した。

瓦はピンと共に最高炉温 1100 ~ 1200°C の炉の
中で焼成される。1 回の焼成に約 1 昼夜を要して、
その後、ピンは瓦と共に炉外へ一旦引き出される。
このような条件下でピンとして 6 ヶ月間繰返し使
用された後、第 2 表に示すごとく各試料の状況が
観察された。第 2 表が示すように、比較材は、変
形(SCH22 はなし)、損耗著しく、これに対し
本発明合金は、変形、損耗が殆んどなく、損耗を
示したものでもその量は僅かでかつ部分的であっ
た。

第 1 表 供試材の化学組成 (wt %)

	試料名	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Y	Ge	La	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	W	O ₂
比 較 材	SUH310	0.11	0.93	1.55	20.0	25.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	インコロイ 800	0.06	0.57	1.23	31.7	20.2	0.30	—	—	—	0.52	—	—	—	—	—	—	—	
	SCH13	0.32	0.98	0.82	12.4	25.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	SCH22	0.41	1.03	0.97	20.3	25.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本 發 明 (1)示	A	0.33	0.98	1.06	29.1	17.4	5.36	—	0.08	0.0042	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B	0.58	1.20	0.97	31.7	20.6	6.39	1.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	C	0.27	0.54	1.53	28.3	24.3	4.02	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本 發 明 の 示 例 (2)	D	0.62	1.13	0.55	20.5	19.4	5.21	0.04	0.08	—	0.32	0.33	—	—	—	—	—	—	
	E	0.65	1.08	0.53	37.2	15.3	6.87	0.08	—	—	—	—	1.35	—	—	—	—	—	
	F	0.41	0.92	0.96	33.8	24.0	5.03	—	—	—	0.62	—	—	0.22	0.31	—	—	—	
	G	0.40	2.26	0.92	12.7	13.7	5.24	—	0.08	0.02	—	0.33	—	—	—	—	5.12	—	
	H	0.34	1.15	0.97	33.6	17.3	5.82	—	0.08	0.01	0.52	—	—	—	—	5.03	—	—	
	I	0.44	1.06	1.02	37.2	15.8	8.10	1.02	—	—	—	—	—	0.62	—	—	4.11	—	
	J	0.42	0.98	1.01	29.8	19.2	6.03	—	0.08	0.02	0.46	—	—	—	—	—	—	—	
	K	0.40	1.06	0.92	30.6	20.8	5.53	—	0.09	0.03	—	0.32	—	—	0.20	—	—	—	
	L	0.41	1.02	1.06	38.7	30.3	5.42	0.08	—	—	—	—	—	—	1.04	—	2.10	—	

実施例 2

実施例 1 で鋳造された本発明合金 A～H の平板から、厚さ 2 mm、縦 20 mm、横 30 mm の試験片を機械加工により採取し、これを同一形状の比較材と共に燃焼雰囲気中で断続加熱テストを行った。燃焼雰囲気には、ガソリンエンジンの排気ガスと空気の混合ガス（混合体積比 2 : 1）を用いた。1200°C に保たれた電気炉の炉芯管中に各試料を装入し、炉芯管に混合ガスを 30 分間流した。その後試料を取り出し 30 分間空冷した。これを 1 サイクルとして、4000 サイクル繰り返し試料の重量変化を測定し、その結果を第 3 表に示した。結果が示すように、比較材はいずれも激しい酸化損耗を示したのに対し、本発明合金は、Al₂O₃ 皮膜が形成されているための僅かな重量増または部分的な酸化の進行による極く僅かな重量減少を示すのみであった。

第 2 表

試料名	変形	使用後の直径 mm
SUH310	変形激しく、2ヶ月で使用不能となる。	
インコロイ800		
SOH 13		やや変形
SOH 22	変形なし	17～19
A	"	22
B	"	"
C	"	20～22
D	"	21～22
E	"	22
F	"	21～22
G	"	19～21
H	"	22
I	"	"
J	"	"
K	"	21～22
L	"	"

第 3 表

試料名	重量変化 (mg/cm ²)
SUH310	-672.0
比較材	インコロイ800 損耗激しく100回で試験中止
	SOH 13 損耗激しく150回で試験中止
	SOH 22 -537.0
A	+8.2
B	+7.9
C	+1.3
D	+6.8
E	+6.3
F	-2.6
G	-5.4
H	+7.4
I	+6.1
J	+6.5
K	+7.2
L	+5.3

実施例 3

実施例 2 と同様にして本発明合金と比較材について、厚さ 2 mm、縦 30 mm、横 30 mm の試験片を採取し、これら各試験片を 900°C の無水 Na₂O₂ 溶融

塩中に 100hr 浸した後、NaOH 18 % と KMnO₄ 3 % を水に溶解した水溶液に浸して表面の酸化層を除去し、重量変化を測定し、これを第 4 表に示した。これらの結果が示すように比較材はいずれも著しい高温腐食を示したが、本発明合金は、比較材でもっとも重量減の少なかった SUH310 のほぼ 10 分の 1 以下の重量減しか示さず、いずれも Na₂O₂ による高温腐食に対してすぐれた抵抗性を示した。

第 4 表

試料名	重量変化 (mg/cm ²)
SUH310	-54
比較材	インコロイ800 -153
	SOH 13 -77
	SOH 22 -63
A	-2.4
B	-1.3
C	-5.7
D	-3.2
E	-1.5
F	-5.0
I	-1.1
J	-2.4
K	-4.8

手 線 補 正 書

昭和56年6月19日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年 特許 第113730号

2. 発明の名称 表面にAl₂O₃皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱鋳造合金

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

氏名(名称) (665) 新日本製鐵株式會社

代表者 斎藤英四郎

(ほか1名)

4. 代理人

住所 神奈川県三浦郡葉山町長柄1601番地63

氏名 (8477) 弁理士 井上雅生 
電話 0468(26)7736

5. 補正命令の日付 自発

56.6.19

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第4~5行目の「本発明者は、…耐熱鋳造合金を得」を「本発明者は、鋳造性にすぐれ且つ耐酸化性、耐高温腐食性にすぐれた新しい耐熱鋳造合金を得」と補正する。
- (2) 同第10頁第14行目の「レンガ受金物など高温反応装置」を「レンガ受金物など、高温反応装置」と補正する。
- (3) 同第14頁第11行目の「4000サイクル」を「400サイクル」と補正する。

以上